



(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2003-303618

(P 2 0 0 3 - 3 0 3 6 1 8 A)

(43) 公開日 平成15年10月24日 (2003. 10. 24)

(51) Int. Cl. <sup>7</sup>	識別記号	F I	テーマコード (参考)
H01M 10/40		H01M 10/40	A 5H029
4/02		4/02	D 5H050
4/38		4/38	Z
4/40		4/40	
4/48		4/48	

審査請求 未請求 請求項の数 9 O L (全12頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号	特願2002-107921 (P 2002-107921)	(71) 出願人	000004237 日本電気株式会社 東京都港区芝五丁目7番1号
(22) 出願日	平成14年4月10日 (2002. 4. 10)	(72) 発明者	坂内 裕 東京都港区芝五丁目7番1号 日本電気株式会社内
		(72) 発明者	山本 博規 東京都港区芝五丁目7番1号 日本電気株式会社内
		(74) 代理人	100096231 弁理士 稲垣 清

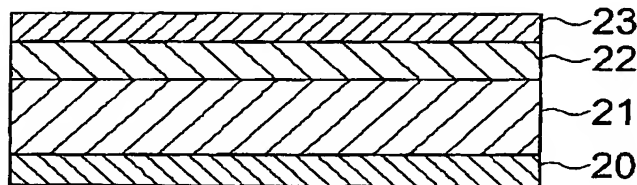
最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 非水電解液電池

(57) 【要約】

【課題】 二次電池の高容量化の手法として、負極に金属化合物を用いる場合、不可逆容量が大きく、かつ動作電圧が低下し、エネルギー密度の向上が困難であった。また、炭素材料にリチウム金属を直に接触させる手法では、高抵抗の皮膜の形成や電界分布の不均一化等により、サイクル寿命の低下等が生じていた。本発明は、高い充放電効率、及び良好なサイクル特性を維持しつつ、実際に電池が使用される電圧範囲において電池容量を実質的に向上させたリチウム二次電池を提供することを目的とする。

【解決手段】 炭素を主成分とする第一の層 (21) と、リチウムイオン伝導性を有しかつリチウムイオンを吸蔵、及び放出することのできる材料を主成分とする第二の層 (22) とを含む多層構造、又は前記第一の層と第二の層に加えて、リチウムを含有する第三の層 (23) とを含む多層構造を有する負極を含むリチウム二次電池。



## 【特許請求の範囲】

【請求項 1】 (i) リチウム含有複合酸化物を含む正極と、

(ii) 炭素を主成分とする第一の層 (21) と、リチウムイオン伝導性を有しかつリチウムイオンを吸蔵、及び放出することのできる材料を主成分とする第二の層 (22) とを含む多層構造を有する負極、及び

(iii) 比誘電率 30 以上、かつ、粘度 1 cP 以上の第 1 の非水溶媒と、比誘電率 10 以下、かつ、粘度 1 cP 未満の第 2 の非水溶媒を 2 : 8 から 6 : 4 の体積比で含む混合溶媒であって、リチウム塩を 0.5 ~ 1.5 mol/l の範囲内で溶解させた非水電解液とを含んで成ることを特徴とするリチウム二次電池。

【請求項 2】 (i) リチウム含有複合酸化物を含む正極と、

(ii) 炭素を主成分とする第一の層 (21) と、リチウムイオン伝導性を有しかつリチウムイオンを吸蔵、及び放出することのできる材料を主成分とする第二の層 (22)、及びリチウムを含有しかつ前記第一の層 (21) と直接接触しない第三の層 (23) とを含む多層構造を有する負極、及び

(iii) 比誘電率 30 以上、かつ、粘度 1 cP 以上の第 1 の非水溶媒と、比誘電率 10 以下、かつ、粘度 1 cP 未満の第 2 の非水溶媒を 2 : 8 から 6 : 4 の体積比で含む混合溶媒であって、リチウム塩を 0.5 ~ 1.5 mol/l の範囲内で溶解させた非水電解液とを含んで成ることを特徴とするリチウム二次電池。

【請求項 3】 第二の層 (22) が Si、Ge、Sn、In、Pb、及びこれらの酸化物からなる群から選択される 1 または 2 以上の成分を含む請求項 1 又は 2 に記載のリチウム二次電池。

【請求項 4】 第二の層 (22) が、蒸着法、CVD 法、またはスパッタリング法により形成されたアモルファス構造を有する請求項 1 から 3 までのいずれかに記載のリチウム二次電池。

【請求項 5】 第三の層 (23) が金属リチウム、リチウム合金、及びリチウム窒化物からなる群から選択される 1 または 2 以上の材料を含む請求項 2 から 4 までのいずれかに記載のリチウム二次電池。

【請求項 6】 第三の層 (23) が、蒸着法、CVD 法、またはスパッタリング法により形成されたアモルファス構造を有する請求項 2 から 5 までのいずれかに記載のリチウム二次電池。

【請求項 7】 第 1 の非水溶媒が、エチレンカーボネート、プロピレンカーボネート、及びブチレンカーボネートから成る群から選択される 1 または 2 以上の非水溶媒であり、第 2 の非水溶媒が、1、2-ジメトキシエタン、ジメチルカーボネート、メチルエチルカーボネート、及びジエチルカーボネートから成る群から選択される 1 または 2 以上の非水溶媒である請求項 1 から 6 まで

のいずれかに記載のリチウム二次電池。

【請求項 8】 リチウム塩が、 $\text{LiBF}_4$ 、 $\text{LiPF}_6$ 、 $\text{LiCl}$ 、 $\text{LiBr}$ 、 $\text{LiI}$ 、 $\text{LiN}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2$ 、及び  $\text{LiN}(\text{C}_2\text{F}_5\text{SO}_2)_2$  から成る群から選択される 1 または 2 以上のリチウム塩である請求項 1 から 7 までのいずれかに記載のリチウム二次電池。

【請求項 9】 (i) リチウム含有複合酸化物を含む正極と、(ii) 炭素を主成分とする第一の層 (21) と、リチウムイオン伝導性を有しかつリチウムイオンを吸蔵、及び放出することのできる材料を主成分とする第二の層 (22)、及びリチウムを含有しかつ前記第一の層 (21) と直接接触しない第三の層 (23) とを含む多層構造を有する負極、及び (iii) 非水電解液とを含んで成るリチウム二次電池の負極の充電及び／又は放電を行い、第三の層に含まれるリチウムを第二の層にドーブし、リチウムを含む第二の層を生成することを特徴とするリチウム二次電池の生成方法。

## 【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】 本発明は、二次電池、特にリチウム二次電池、及び前記二次電池の生成方法に関するものである。

【0002】

【従来の技術】 携帯電話やノートパソコン等のモバイル端末の普及により、その電力源となる二次電池の役割が重要視されている。これらの二次電池には小型、軽量、かつ高容量であり、充放電を繰り返しても、劣化しにくい性能が求められる。これらの二次電池の負極には、高エネルギー密度、かつ軽量という観点から金属リチウムが用いられることもあるが、金属リチウム負極は、充放電サイクルの進行に伴い、充電時にリチウム表面に針状結晶（デンドライト）が析出し、この結晶がセパレータを貫通して内部短絡を起こし、電池の寿命が短くなるという課題があった。

【0003】 また、組成式が  $\text{Li}_x\text{M}$  (M は、Al 等の金属) で表されるリチウム合金を負極として用いることも検討されているが、リチウム合金負極は、単位体積当りのリチウムイオンの吸蔵・放出量が多く、高容量であるものの、リチウムイオンの吸蔵・放出に伴って膨脹収縮するために充放電サイクルの進行に伴って微粉化が進行し、充放電サイクル寿命が短いという課題があった。さらに、リチウムイオンを吸蔵、及び放出可能な黒鉛やハードカーボン等の炭素材料を負極として用いた場合、充放電サイクルは良好であるが、黒鉛材料は金属リチウム、リチウム合金と比較して容量が小さく、ハードカーボンは初回充放電における不可逆容量が大きく、充放電効率が低いためエネルギー密度が小さくなるという課題があった。

【0004】 そこで負極の改善を目的として多くの検討が行われてきた。特開 2000-21392 号公報には、炭素材

料と Si、Ge、Sn 等の金属、またはその酸化物を含有する負極に、電池作製時に金属リチウムを電気的に接触させることが開示されており、耐過放電特性、及びサイクル特性の改善が提案されている。特開平11-135120号公報には、Al、Sn、Sb 等の粒子を炭素質材料にて被覆した材料を負極として用いることが開示されており、高容量、高電圧、及びサイクル特性の改善が提案されている。

【0005】特開平10-21964号公報には、Sn、Al、Si 等のカルコゲン化合物、またはその酸化物を主体とする材料を負極として用いることが開示されており、高容量、サイクル特性の向上、及び生産効率の改善が提案されている。特開2000-182602号公報には、リチウムを吸蔵、放出可能な非晶質酸化物からなる負極シートにリチウムを主体とした金属箔が貼付された二次電池用負極が開示されており、高容量、及び耐過充電特性の改善が提案されている。特開2001-15172号公報には、炭素材料からなる負極シートにリチウムを主体とした金属箔が貼付された二次電池用負極が開示されており、高容量、及び充放電効率の改善が提案されている。

#### 【0006】

【発明が解決しようとする課題】しかしながら、従来技術には、以下のような課題がある。特開2000-21392号公報、特開平11-135120号公報、及び特開平10-21964号公報に記載の技術では、金属、及び金属酸化物は、初回充放電における不可逆容量、及び、負極重量が大きいため、電池のエネルギー密度を充分高くすることが困難である。また、金属と炭素系材料を混合した場合、放電曲線において炭素より高い電圧に金属特有の電圧平坦部を形成するため、負極として炭素のみを使用した場合と比較して動作電圧が低くなり、高い動作電圧が得られにくい。リチウム二次電池は用途に応じて下限電圧が定められており、動作電圧が低くなると使用可能領域が狭くなり、結果として、実際に電池が使用される領域において容量増加を図ることは困難になる。

【0007】特開2000-21392号公報に記載の方法では、加えたリチウムが炭素表面の活性な官能基や炭素表面吸着水、あるいは電解液溶媒や電解液中に含まれる水分と反応して負極表面に皮膜を形成し、このような皮膜に含まれるリチウムは、電気化学的に不活性であり、電池の充放電容量に寄与することができないため、充放電効率の改善は不十分である。また、これらの皮膜は電気抵抗が大きく、電池の抵抗が増大するため、電池の実効容量はむしろ減少する。特開2000-182602号公報、及び特開2001-15172号公報に記載の方法では、非晶質材料、及び炭素材料負極シートは、ともに電極の結着剤がリチウム金属箔と直に接触して結着剤とリチウム金属箔の一部が反応し、高抵抗の皮膜を生じる。また、非晶質材料からなるシートでは、微視的スケールにおいて金属分布が不均一となることは避けられず、結果として電界

の局部的集中が発生する。これらの理由により、高水準のサイクル特性を維持することは困難である。

【0008】電解液に関しては前記各公報中に次のような記載がある。つまり特開2000-21392号公報には、65.5重量部の炭酸ジエチルと22重量部の炭酸エチレンよりなる混合溶媒に0.4重量部のLiBF<sub>4</sub>と12.1重量部のLiPF<sub>6</sub>を溶解してなる電解液が、特開平11-135120号公報には、エチレンカーボネートとジメチルカーボネートの体積比1:1混合溶媒にLiPF<sub>6</sub>を1mol/l溶解してなる電解液が、特開平10-21964号公報には、エチレンカーボネートとジエチルカーボネートの体積比2:8混合溶媒にLiPF<sub>6</sub>を1mol/l溶解してなる電解液が、特開2000-182602号公報には、65.3gの炭酸ジエチルと22.2gの炭酸エチレンよりなる混合溶媒に0.4gのLiBF<sub>4</sub>と12.1gのLiPF<sub>6</sub>を溶解してなる電解液が、特開2001-15172号公報には、65.3gのジエチルカーボネートと22.2gのエチレンカーボネートよりなる混合溶媒に0.4gのLiBF<sub>4</sub>と12.1gのLiPF<sub>6</sub>を溶解し、さらに1、2-ビス(エトキシカルボニル)-1、2-ジメチルヒドラジン等の添加剤を溶解してなる電解液が、各々実施例中に記載されている。また、本文中には、種々の溶媒が列記され、電解液として使用可能であることが記載されている。しかしながら、電解液の溶媒組成、混合体積比、及びリチウム塩濃度の最適値・範囲に関して詳細に検討した記載はなされていない。

【0009】本発明は、上記従来技術の有する課題に鑑み、高い充放電効率、及び良好なサイクル特性を維持しつつ、実際に電池が使用される電圧範囲において電池容量を実質的に向上させたリチウム二次電池を提供することを目的とする。

#### 【0010】

【課題を解決するための手段】本発明によれば、(i) リチウム含有複合酸化物を含む正極と、(ii) 炭素を主成分とする第一の層(21)と、リチウムイオン伝導性を有しかつリチウムイオンを吸蔵、及び放出することのできる材料を主成分とする第二の層(22)とを含む多層構造を有する負極、及び(iii) 比誘電率30以上、かつ、粘度1cP以上の第1の非水溶媒と、比誘電率10以下、かつ、粘度1cP未満の第2の非水溶媒を2:8から6:4の体積比で含む混合溶媒であって、リチウム塩を0.5~1.5mol/lの範囲内で溶解させた非水電解液とを含んで成ることを特徴とするリチウム二次電池、及び(i) リチウム含有複合酸化物を含む正極と、(ii) 炭素を主成分とする第一の層と、リチウムイオン伝導性を有しかつリチウムイオンを吸蔵、及び放出することのできる材料を主成分とする第二の層、及びリチウムを含有しかつ前記第一の層と直接接触しない第三の層とを含む多層構造を有する負極、及び(iii) 比誘電率30以上、かつ、粘度1cP以上の第1の非水溶媒と、比誘電率10以下、かつ粘度1cP未満の第2の非水溶媒を

2 : 8 から 6 : 4 の体積比で含む混合溶媒であって、リチウム塩を 0.5 ~ 1.5 mol/l の範囲内で溶解させた非水電解液とを含んで成ることを特徴とするリチウム二次電池が提供される。

【0011】以下本発明を詳細に説明する。前述した従来技術の通り、負極用炭素材料と金属酸化物等のリチウム吸蔵・放出量の大きい材料とを組み合わせた負極を使用することによって、高いリチウム吸蔵・放出量と充放電効率を両立させることが理論的に可能と推測できる。更に負極用炭素材料に予め負極不可逆容量分の金属リチウムを加えれば、電池の不可逆容量が減少し、エネルギー密度を向上できると考えられる。しかしながら単にこれらの材料を組み合わせただけでは実際に電池のエネルギー密度を向上させることは困難であり、この点については、従来技術の項で述べたとおりである。

【0012】そこで本発明においては、負極の構造として、炭素を主成分とする第一の層と、(a) リチウムイオン伝導性を有し、かつ、リチウムイオンを吸蔵、及び放出することのできる材料を主成分とする第二の層を含む多層構造、または、(b) 前記第二の層、さらに、リチウム、またはリチウム含有化合物よりなる第三の層を含み、かつ第一の層と第三の層とが直接接触しないように配置された多層構造を採用している。つまり炭素を主成分とする層と、炭素以外のリチウムイオンを吸蔵、及び放出することのできる材料を主成分とする層とを各々形成している。

【0013】このような構成からなる本発明の二次電池では、膜状材料を用いることにより、活物質が負極上に均一に存在することとなり、正極-負極間の電界分布が均一になる。このため電界の局所的集中が起こり難く、サイクルを経ても集電体から活物質が剥離する等の破損が発生せず安定した電池特性が得られる。電界分布が不均一な場合、リチウム吸蔵層が局所的に体積膨脹することがあり、電池特性の劣化を引き起こす原因となる。また結着剤等の不純物は金属リチウムと反応し抵抗の高い皮膜を形成し電池特性を悪化させることがある。膜状材料を用いる本発明に係る負極は、このような問題も解決することができる。

【0014】上記(b)の第三の層を含む態様の場合、第一の層と第三の層の間の第二の層が、炭素負極表面の活性なサイトと金属リチウムとが直接反応することを抑制し、加えたりチウムが炭素負極不可逆容量の補填に有効に働くようにしている。また、加えたりチウムの一部は、リチウムイオン伝導性を持つ材料にドーブされ、それにより膜状材料のリチウムイオン濃度を高め、膜状材料中の電荷キャリア数が増加するため、リチウムイオン伝導性がさらに向上する。それにより電池の抵抗を減少させることができ電池の実効容量はさらに向上する。また、満充電状態において理論組成よりも過剰なリチウムを含有する領域を備えたリチウム二次電池用負極も提

供可能である。

【0015】前記第一の層と第三の層の間に第二の層を配置した負極を充電すると、第三の層を構成するリチウムの一部が第二の層へドーブされる。この現象を利用することにより、正極中に含まれるリチウムを消費することなく、満充電状態において第二の層に飽和量を超えるリチウムがドーブされ、第二の層にリチウムがドーブした負極を得ることができる。前記第一から第三の層を含む多層構造の負極に充放電を繰り返すと、第三の層に含まれるリチウムが、第一の層と第二の層にドーブされ、第三の層が次第に消失していくが、この過程で、リチウムを含んだ第二の層が生成される。このようなリチウムを含んだ第二の層を持つ負極は、三層構造のものとは異なる観点から、それ自体、優れた電池性能の実現に寄与する。

【0016】このようにして生成するリチウム二次電池は、電池作製時に、負極に金属リチウムを電氣的に接触させる従来技術と異なり、電気抵抗の大きい皮膜形成が生じないため、電池の実効容量を高めることが可能になる。炭素含有層とリチウム含有層とを積層した構造は、両者の長所を活かすことにより、デンドライトを生じさせることなく高いリチウム吸蔵量を実現し得る。

【0017】しかしながら、従来技術の項で述べたように、炭素層にリチウム層が直接接触する構造では、その界面においてリチウムと炭素が反応し、絶縁性の高い皮膜が形成されるため、電池特性の低下が問題となる。この問題は、リチウム層に代えてリチウム合金層を適用することにより軽減されるが、この場合もやはり、リチウム合金中のリチウムが炭素層と反応することによる電池性能の低下が問題となる。これに対し第三の層を含むリチウム二次電池に係る本発明の第二の層は、もともとリチウムイオン伝導性を有し、充放電によってリチウムがドーブされることにより、さらにリチウムイオン伝導性が向上する。このようなリチウムイオン伝導性が高い皮膜は、充放電反応を妨げることはなく、むしろ保護膜として電解液と活物質の副反応を抑制し、電池特性を向上させる。すなわち、炭素を主成分とする第一の層上に第二の層、さらには第三の層を膜状に設けることにより、リチウムイオンが溶媒和された状態で炭素層間にインターカレーションすることが抑制され、炭素層の劣化を防ぎ、サイクル特性の改善に効果を発揮する。

【0018】しかしながらその一方、炭素を主成分とする第一の層上に第二の層、さらには第三の層を膜状に設けたことにより、比誘電率30以上、かつ、粘度1 cP以上の非水溶媒のみを電解液溶媒とした場合、電解液の粘性が高く、電解液の第一の層までの浸透が困難であり、電極界面抵抗が上昇して、電池の性能を十分に引き出すことができなくなる。また、比誘電率10以下、かつ、粘度1 cP未満の非水溶媒のみを電解液溶媒とした場合、溶媒は第一の層まで容易に到達するが、比誘電率が低い

ためにリチウム塩の解離が不十分であり、電解液のイオン伝導性が不足するため、電池の内部抵抗が上昇し、電池の性能を十分に引き出すことができなくなる。本発明者らは検討の結果、前述した積層構造では、比誘電率30以上、かつ、粘度1 c P以上の第1の非水溶媒と、比誘電率10以下、かつ、粘度1 c P未満の第2の非水溶媒を各々少なくとも1種類以上用い、第1非水溶媒と第2非水溶媒との混合体積比が、2:8から6:4の範囲内である混合溶媒にリチウム塩を0.5mol/lから1.5mol/lの範囲内で溶解させてなる非水電解液を用いること

10

【0019】

【発明の実施の形態】本発明の二次電池の形状は、特に制限はないが、例えば、円筒型、角型、コイン型等が挙げられる。本発明において、第一、第二、及び第三の層は、各々炭素、膜状リチウム吸蔵材料、及びリチウム、またはリチウムを含有する化合物を主成分としているが、添加剤等を適宜含んでも良い。又本発明で、主成分とは、50重量%超で100%までの含有量の場合をいう。各層はいずれも単数でも複数でもよいが、原則として以下に示す構成は含まない。

20

【0020】(i) 第一の層と第三の層が直接接触した構成。

(ii) 第一の層が負極最表面に配置された構成。

【0021】上記の構成以外であれば積層順序は任意であり、例えば、第一の層上部、及び下部に第二、第三の層を順次積層した構成等が可能で、高い充放電効率、及び良好なサイクル特性を維持しつつ、電池容量を一層向上させることができる。

30

【0022】本発明において第二の層は、リチウムイオン伝導性を有する膜状材料を主成分とする。なおここで、リチウムイオン伝導性とは、リチウムイオンを電荷の担い手として、物質に電流が流れる性質をいう。膜状材料とは、粒子状材料と異なり、ほぼ均一な組成で膜を構成している材料を意味し、例えば蒸着法、CVD法またはスパッタリング法等の方法により成膜されたものをいう。例えばリチウムイオン伝導性を有する粒子状材料を結着剤で固めたものは、本発明における膜状材料には

40

【0023】前記第二の層は、前述したリチウム伝導性を有する他に、リチウムイオンを吸蔵、及び放出することのできる材料からなるものであることが望ましい。リチウムイオンを吸蔵、及び放出することのできる材料とは、リチウムを材料中に取り込むことのできる材料を指し、リチウムを取り込む形態としては、合金等を形成する形態のほか、当該材料と合金を形成することなく構造体中にリチウムを取り込む形態も含む。更に第二の層はアモルファス構造であることが好ましい。アモルファス

50

構造への電気化学的なリチウムのドーブ・脱ドーブは、結晶構造よりも卑な電位で起こるため、高い動作電圧、及び高い充放電効率を維持しつつ、電池容量を増加させることができる。ここで、アモルファスとは、CuK $\alpha$ 線を用いたX線回折法の2 $\theta$ 値で15から40度に頂点を有するブロードな散乱帯を有するものを指す。アモルファス構造は、結晶構造と比較して、結晶学的に等方であるために外部からの応力に対する強度に優れ、かつ、化学的に安定である。すなわち、充放電による負極の膨張収縮の影響を受けにくく、かつ、電解液と反応を起こしにくいため、充放電サイクルを繰り返した際の安定性に優れ、容量劣化が発生しにくい。

【0024】第二の層は、蒸着法、CVD法、またはスパッタリング法により形成された層であることが好ましい。これらの成膜法を用いた場合、アモルファス状のイオン伝導性膜が負極上に均一に得られる。この膜により正極-負極間の電解分布は均一になる。このため電界の局所的集中が起こらず、サイクルを経ても集電体から活物質が剥離する等の破損が発生せず、安定した電池特性が得られる。本発明における第二の層を構成する材料は、リチウムイオン伝導性を有し、かつ、リチウムイオンを吸蔵、及び放出することのできる材料であれば特に制限はないが、Si、Ge、In、Sn、Pb、及びこれらの酸化物からなる群から選択される1または2以上の元素等を含むものであることが好ましい。前記材料を選択し、かつ、アモルファス構造を有することにより、高い動作電圧、及び高い充放電効率を維持しつつ、電池容量を増加させることができ、製造も容易となる。特に、Si、Sn、及びこれらの酸化物は、リチウムを吸蔵した際の構造変化が小さく、充放電を繰り返しても劣化しにくいため、良好なサイクル特性が得られる。

【0025】本発明において、第三の層を構成する物質はリチウム、またはリチウムを含有する化合物であれば特に制限はないが、好ましくは金属リチウム、リチウム合金、窒化リチウム、Li<sub>3</sub>N、M<sub>2</sub>N (M=Co、Ni、Cu)、及びこれらの混合物である。このような材料は電気化学的に多くのリチウムを放出することができるため、負極の不可逆容量を補い電池の充放電効率を向上させることができる。第三の層を構成する物質はアモルファス構造であることが好ましい。アモルファス構造は、結晶構造と比較して、結晶学的に等方であるために外部からの応力に対する強度に優れ、かつ、化学的に安定であり、電解液と副反応を起こしにくいため、第三の層に含まれるリチウムが効率よく負極の不可逆容量の補填に利用される。第三の層を構成する物質は、蒸着法、CVD法、またはスパッタリング法により形成された層であることが好ましい。これらの成膜法を用いた場合、負極全体に均一なアモルファス状の層を作製することができる。また溶媒を用いる必要がないため、副反応が起こりにくく、より純度の高い層を作製することができ、第三

の層に含まれるリチウムが効率よく負極の不可逆容量の補填に利用される。

【0026】図1は、本発明の第1実施形態に係る多層構造を有するリチウム二次電池の負極を例示する縦断面図であり、図2は、本発明の第2実施形態に係る多層構造を有するリチウム二次電池の負極を例示する縦断面図である。図1は、負極集電体(20)上に、炭素を主成分とする第一の層(21)と、リチウムイオン伝導性を有し、かつリチウムイオンを吸蔵、及び放出することのできる材料を主成分とする第二の層(22)を順に積層した多層構造の負極を例示している。図2は、負極集電体(20)上に、炭素を主成分とする第一の層(21)と、リチウムイオン伝導性を有し、かつリチウムイオンを吸蔵、及び放出することのできる材料を主成分とする第二の層(22)、更にリチウム、またはリチウム含有化合物よりなる第三の層(23)とを順に積層し、かつ第一の層(21)と第三の層(23)とが直接接触しないように配置された多層構造を有する負極を例示している。

【0027】集電体(20)は、充放電の際、電流を電池の外部に取り出したり、外部から電池内に電流を取り込むための電極である。この集電体(20)は導電性の金属箔であればよく、例えば、アルミニウム、銅、ステンレス、金、タングステン、モリブデン等を用いることができる。炭素負極層である第一の層(21)は、充放電の際、リチウムを吸蔵、あるいは放出する負極部材である。この炭素負極(21)は、リチウムを吸蔵可能な炭素製であり、黒鉛、ハードカーボン、アモルファスカーボン、フラーレン、カーボンナノチューブ、DLC、あるいはこの混合物等を使用できる。

【0028】負極第二の層(22)は、リチウムイオン伝導性を有し、かつ、リチウムイオンを吸蔵、及び放出することのできる材料からなる。このような材料として、前述したSi、Ge、In、Sn、Pb、及びこれらの酸化物の他に、酸化ホウ素、酸化リン、酸化アルミニウム、及びこれらの複合酸化物等が挙げられ、これらを単独、または1種以上を組み合わせ用いることができる。またこれらにハロゲン化リチウム、リチウムカルコゲナイド等を添加しリチウムイオン伝導性を高くしてもよい。またこの材料は前述した通りアモルファスであることが好ましい。アモルファス材料を用いることにより、リチウムのドーブ・脱ドーブが起こる電位を結晶に比べて卑にすることができ、この結果、電池の動作電圧を高くすることができる。また負極第二の層(22)は、前述した通りCVD法、蒸着法、またはスパッタリング法により形成されることが好ましい。これらの方法を用いることにより、アモルファス層を均一な膜質、及び膜厚で形成することができる。さらに、負極第二の層(22)にB、P、As、Sbをドーブして抵抗率を下げることも可能である。

【0029】負極第三の層(23)はリチウム、またはリ

チウムを含有する化合物からなる。このような材料として、金属リチウム、リチウム合金、窒化リチウム、 $Li_{1-x}M_xN$  ( $M=Co, Ni, Cu$ )、及びこれらの混合物が挙げられ、これらを単独または1種以上を組み合わせ用いることができる。またこの材料はアモルファスであることが好ましい。アモルファス材料を用いることにより、電解液との副反応を抑制し、材料中に含まれるリチウムを効率よく不可逆容量の補填に利用することができる。この結果、電池の初回充放電効率が向上し、エネルギー密度を高くすることができる。負極第三の層(23)は、CVD法、蒸着法、またはスパッタリング法により形成されることが好ましい。これらの方法を用いることにより、アモルファス層を均一な膜質、及び膜厚で形成することができる。

【0030】図3は、本発明の第3実施形態に係る多層構造を有するリチウム二次電池の負極を例示する縦断面図であり、図4は、本発明の第4実施形態に係る多層構造を有するリチウム二次電池の負極を例示する縦断面図である。図3の実施形態は図1に示す第1実施形態に類似し、集電体(20)の両面に炭素負極第一の層(21)と負極第二の層(22)を順次積層した構造である。図4の実施形態は図2に示す第2実施形態に類似し、集電体(20)の両面に炭素負極第一の層(21)、負極第二の層(22)及び負極第三の層(23)を順次積層した構造である。

【0031】図5は、本発明の第5実施形態に係る多層構造を有するリチウム二次電池の負極を例示する縦断面図である。この実施形態では、集電体(20)上に炭素負極第一の層(21)が形成され、その上に飽和リチウム層(24)が形成されている。飽和リチウム層(24)中には、満充電状態において飽和量を超えるリチウムを含有する領域、すなわち、理論組成よりも過剰なリチウムを含有する領域が形成される。リチウムの飽和量(理論組成)とは、ある物質とリチウムが化合物を生成する際、その化合物に含まれ得るリチウムの最大値をいう。なおこの飽和リチウム層(24)は第1～第4実施形態の負極第二の層(22)の相当し、本発明に含まれる。各種リチウム合金におけるリチウム飽和量は、例えば、「電子材料」(2001年4月号、第40巻第4号、78ページ、2001年4月1日発行、発行所：株式会社工業調査会)に記載がある。以下に示す値は、リチウム合金組成の上限値であり、この組成比を超えたリチウムを含有する合金は、通常の合金の製造方法では得ることができない。

【0032】LiSi合金：Li<sub>1</sub>Si

LiAl合金：LiAl

LiSn合金：Li<sub>1-x</sub>Sn

LiCd合金：Li<sub>1-x</sub>Cd

LiSb合金：Li<sub>1-x</sub>Sb

LiPb合金：Li<sub>1-x</sub>Pb

LiZn合金：LiZn



LiBi合金: Li, Bi

【0033】図5の負極は、このような飽和量のリチウムを含有するリチウム化合物を含む飽和リチウム層(24)を持つ。このようなリチウム化合物は、例えば、図2に示した構造の負極に対し、所定条件下、充放電を行うことにより得られる。なお、図5では炭素負極第一の層(21)上に一様な飽和リチウム層(24)が形成された例を示したが、この飽和リチウム層(24)表面にリチウムからなる層が形成された構造等も本発明に含まれる。本発明において電解液は、前述した通り、第1非水溶媒と第2非水溶媒との混合体積比が、2:8から6:4の範囲内である混合溶媒にリチウム塩を0.5mol/lから1.5mol/lの範囲内で溶解させてなる非水電解液とする。第1非水溶媒の比率が2を下回ると、混合溶媒の比誘電率が低く、リチウム塩の解離が不十分となり、電解液のイオン伝導性が不足するため、電池の内部抵抗が上昇し、電池の性能を十分に引き出すことができない。第1非水溶媒の比率が6を上回ると、電解液の粘性が高くなり、電解液の第一の層までの浸透が困難であり、電極界面抵抗が上昇して、電池の性能を十分に引き出すことができない。また、リチウム塩の濃度が前記範囲外となると、電解液の電気伝導性が不足するため、電池の内部抵抗が上昇し、電池の性能を十分に引き出すことができない。第1非水溶媒と第2非水溶媒の混合体積比の特に好ましい範囲は、3:7から5:5であり、リチウム塩濃度の特に好ましい範囲は、0.8mol/lから1.2mol/lである。

【0034】本発明の第1非水溶媒としては、エチレンカーボネート、プロピレンカーボネート、及びブチレンカーボネート等が例示でき、第2非水溶媒としては、1、2-ジメトキシエタン、ジメチルカーボネート、メチルエチルカーボネート、及びジエチルカーボネート等が例示できる。本発明においてリチウム塩としては、 $\text{LiBF}_4$ 、 $\text{LiPF}_6$ 、 $\text{LiCl}$ 、 $\text{LiBr}$ 、 $\text{LiI}$ 、 $\text{LiN}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2$ 、及び $\text{LiN}(\text{C}_2\text{F}_5\text{SO}_2)_2$ 等が例示できる。

【0035】本発明において正極は、 $\text{Li}_x\text{MO}_y$  (Mは、少なくとも1つの遷移金属)であるリチウム含有複合酸化物、例えば、 $\text{Li}_x\text{CoO}_y$ 、 $\text{Li}_x\text{NiO}_y$ 、 $\text{Li}_x\text{Mn}_2\text{O}_4$ 、 $\text{Li}_x\text{MnO}_y$ 、 $\text{Li}_x\text{Ni}_y\text{C}_{1-x-y}\text{O}_2$ 等を、カーボンブラック等の導電性物質、ポリフッ化ビニリデン等の結着剤をN-メチル-2-ピロリドン等の溶剤と分散混練したものをアルミニウム箔等の基体上に塗布したものをを用いることができる。本発明においてセパレータは、ポリプロピレン、ポリエチレン等のポリオレフィン、フッ素樹脂等の多孔性フィルムを用いることができる。

【0036】図6は、本発明の二次電池の構造を例示する断面図である。図中、正極は、正極活物質を含有する層(12)を正極集電体(11)上に成膜して成り、負極

は、負極活物質を含有する層(13)を負極集電体(14)上に成膜して成る。これらの正極と負極は、電解質水溶液の電解液(30)、及び前記電解液(30)の中の多孔質セパレータ(50)を介して対向配置してある。多孔質セパレータ(50)は、負極活物質を含有する層(13)に対して略平行に配置されている。

【0037】〔実施例〕以下に具体例を挙げ、本発明をさらに詳しく説明するが、発明の趣旨を越えない限り、本発明は実施例に限定されるものではない。

【0038】〔正極シート作製例〕 $\text{Li}_{1-x}\text{Mn}_2\text{O}_4$ と導電付与剤とポリフッ化ビニリデンをN-メチル-2-ピロリドンを用いて分散混練して得られたスラリーを、正極集電体(11)として機能する厚み20 $\mu\text{m}$ のアルミニウム箔上に塗布・乾燥して正極シートを作製した。正極シートには、乾燥後、プレス機を用いて圧縮をした。

【0039】〔負極第一の層作製例〕黒鉛粉末と導電付与剤とポリフッ化ビニリデンをN-メチル-2-ピロリドンを用いて分散混練して得られたスラリーを、負極集電体(20)として機能する厚み10 $\mu\text{m}$ の銅箔上に塗布・乾燥して、負極第一層を作製した。負極第一層は、乾燥後、プレス機を用いて圧縮した。

【0040】〔負極第二の層作製例-1〕負極第一の層作製例にて作製した負極第一の層上に、負極第二の層としてSi層を真空蒸着法を用いて形成し、負極集電体、負極第一の層、及び負極第二の層の順に積層された構造を有する負極シートを作製した。

【0041】〔負極第二の層作製例-2〕負極第一の層作製例にて作製した負極第一の層上に、負極第二の層としてSi層をスパッタリング法を用いて形成し、負極集電体、負極第一の層、及び負極第二の層の順に積層された構造を有する負極シートを作製した。

【0042】〔負極第二の層作製例-3〕負極第一の層作製例にて作製した負極第一の層上に、負極第二の層として酸化ホウ素層を真空蒸着法を用いて形成し、負極集電体、負極第一の層、及び負極第二の層の順に積層された構造を有する負極シートを作製した。

【0043】〔負極第三の層作製例-1〕負極第二の層作製例-1にて作製した負極シートの負極第二の層上に、負極第三の層として金属リチウム層を真空蒸着法を用いて形成し、負極集電体、負極第一の層、負極第二の層、及び負極第三の層の順に積層された構造を有する負極シートを作製した。

【0044】〔負極第三の層作製例-2〕負極第二の層作製例-2にて作製した負極シートの負極第二の層上に、負極第三の層として金属リチウム層を真空蒸着法を用いて形成し、負極集電体、負極第一の層、負極第二の層、及び負極第三の層の順に積層された構造を有する負極シートを作製した。

【0045】〔負極第三の層作製例-3〕負極第二の層作製例-3にて作製した負極シートの負極第二の層上

に、負極第三の層として金属リチウム層を真空蒸着法を用いて形成し、負極集電体、負極第一の層、負極第二の層、及び負極第三の層の順に積層された構造を有する負極シートを作製した。

【0046】〔負極比較例シート作製例-1〕黒鉛粉末とSi粉末と導電付与剤とポリフッ化ビニリデンをN-メチル-2-ピロリドンを用いて分散混練して得られたスラリーを、負極集電体(20)として機能する厚み10 $\mu$ mの銅箔上に塗布・乾燥し、図7に示す、負極集電体(20)上に、Si粉末(26)が分散して成る第一の層(21)を被覆した負極比較例シートを作製した。負極比較例シートは、乾燥後、プレス機を用いて圧縮した。

【0047】〔負極比較例シート作製例-2〕負極第一の層作製例にて作製した負極第一の層上に金属リチウム層を真空蒸着法を用いて形成し、負極集電体、負極第一の層、及び金属リチウム層の順に積層された構造を有する負極比較例シートを作製した。

【0048】〔実施例1〕負極第二の層作製例-1にて作製した負極シートと、ポリプロピレン不織布よりなるセパレータと、正極シート作製例にて作製した正極シートとを積層し、図6に例示する構成の電池を作製した。電解液は、エチレンカーボネートとジエチルカーボネートの混合溶媒(混合体積比=3:7)にLiPF<sub>6</sub>を1.0mol/l溶解させたものを用いた。

【0049】〔実施例2〕負極に負極第二の層作製例-2にて作製した負極シートを用いた以外は、実施例1と同様の電池を作製した。

【0050】〔実施例3〕負極に負極第二の層作製例-3にて作製した負極シートを用いた以外は、実施例1と同様の電池を作製した。

【0051】〔実施例4〕電解液にエチレンカーボネートとジエチルカーボネートの混合溶媒(混合体積比=2:8)にLiPF<sub>6</sub>を1.0mol/l溶解させたものを用いた以外は、実施例1と同様の電池を作製した。

【0052】〔実施例5〕電解液にエチレンカーボネートとジエチルカーボネートの混合溶媒(混合体積比=6:4)にLiPF<sub>6</sub>を1.0mol/l溶解させたものを用いた以外は、実施例1と同様の電池を作製した。

【0053】〔実施例6〕電解液にエチレンカーボネートとジエチルカーボネートの混合溶媒(混合体積比=3:7)にLiPF<sub>6</sub>を0.5mol/l溶解させたものを用いた以外は、実施例1と同様の電池を作製した。

【0054】〔実施例7〕電解液にエチレンカーボネートとジエチルカーボネートの混合溶媒(混合体積比=3:7)にLiPF<sub>6</sub>を1.5mol/l溶解させたものを用いた以外は、実施例1と同様の電池を作製した。

【0055】〔実施例8〕電解液にエチレンカーボネートとジメチルカーボネートの混合溶媒(混合体積比=3:7)にLiPF<sub>6</sub>を1.0mol/l溶解させたものを用いた以外は、実施例1と同様の電池を作製した。

【0056】〔実施例9〕電解液にエチレンカーボネートとジエチルカーボネートとメチルエチルカーボネートの混合溶媒(混合体積比=3:5:2)にLiPF<sub>6</sub>を1.0mol/l溶解させたものを用いた以外は、実施例1と同様の電池を作製した。

【0057】〔実施例10〕電解液にエチレンカーボネートとジエチルカーボネートとメチルエチルカーボネートの混合溶媒(混合体積比=3:2:5)にLiPF<sub>6</sub>を1.0mol/l溶解させたものを用いた以外は、実施例1と同様の電池を作製した。

【0058】〔実施例11〕電解液にエチレンカーボネートとプロピレンカーボネートとジエチルカーボネートの混合溶媒(混合体積比=30:5:65)にLiPF<sub>6</sub>を1.0mol/l溶解させたものを用いた以外は、実施例1と同様の電池を作製した。

【0059】〔実施例12〕電解液にエチレンカーボネートとジエチルカーボネートの混合溶媒(混合体積比=3:7)にLiN(C<sub>2</sub>F<sub>5</sub>SO<sub>2</sub>)<sub>2</sub>を1.0mol/l溶解させたものを用いた以外は、実施例1と同様の電池を作製した。

【0060】〔実施例13〕負極に負極第三の層作製例-1にて作製した負極シートを用いた以外は、実施例1と同様の電池を作製した。

【0061】〔実施例14〕負極に負極第三の層作製例-2にて作製した負極シートを用いた以外は、実施例13と同様の電池を作製した。

【0062】〔実施例15〕負極に負極第三の層作製例-3にて作製した負極シートを用いた以外は、実施例13と同様の電池を作製した。

【0063】〔実施例16〕電解液にエチレンカーボネートとジエチルカーボネートの混合溶媒(混合体積比=2:8)にLiPF<sub>6</sub>を1.0mol/l溶解させたものを用いた以外は、実施例13と同様の電池を作製した。

【0064】〔実施例17〕電解液にエチレンカーボネートとジエチルカーボネートの混合溶媒(混合体積比=6:4)にLiPF<sub>6</sub>を1.0mol/l溶解させたものを用いた以外は、実施例13と同様の電池を作製した。

【0065】〔実施例18〕電解液にエチレンカーボネートとジエチルカーボネートの混合溶媒(混合体積比=3:7)にLiPF<sub>6</sub>を0.5mol/l溶解させたものを用いた以外は、実施例13と同様の電池を作製した。

【0066】〔実施例19〕電解液にエチレンカーボネートとジエチルカーボネートの混合溶媒(混合体積比=3:7)にLiPF<sub>6</sub>を1.5mol/l溶解させたものを用いた以外は、実施例13と同様の電池を作製した。

【0067】〔実施例20〕電解液にエチレンカーボネートとジメチルカーボネートの混合溶媒(混合体積比=3:7)にLiPF<sub>6</sub>を1.0mol/l溶解させたものを用いた以外は、実施例13と同様の電池を作製した。

【0068】〔実施例21〕電解液にエチレンカーボネー



トとジエチルカーボネートとメチルエチルカーボネートの混合溶媒（混合体積比＝3：5：2）にLiPF<sub>6</sub>を1.0mol/l溶解させたものを用いた以外は、実施例3と同様の電池を作製した。

【0069】〔実施例22〕電解液にエチレンカーボネートとジエチルカーボネートとメチルエチルカーボネートの混合溶媒（混合体積比＝3：2：5）にLiPF<sub>6</sub>を1.0mol/l溶解させたものを用いた以外は、実施例3と同様の電池を作製した。

【0070】〔実施例23〕電解液にエチレンカーボネートとプロピレンカーボネートとジエチルカーボネートの混合溶媒（混合体積比＝30：5：65）にLiPF<sub>6</sub>を1.0mol/l溶解させたものを用いた以外は、実施例13と同様の電池を作製した。

【0071】〔実施例24〕電解液にエチレンカーボネートとジエチルカーボネートの混合溶媒（混合体積比＝3：7）にLiN(C<sub>2</sub>F<sub>5</sub>SO<sub>2</sub>)<sub>2</sub>を1.0mol/l溶解させたものを用いた以外は、実施例13と同様の電池を作製した。

【0072】〔比較例1〕負極に負極第一の層作製例にて作製した負極シートを用いた以外は、実施例1と同様の電池を作製した。

【0073】〔比較例2〕負極に負極比較例シート作製例-1にて作製した負極シートを用いた以外は、実施例1と同様の電池を作製した。

【0074】〔比較例3〕負極に負極比較例シート作製例-2にて作製した負極シートを用いた以外は、実施例1と同様の電池を作製した。

【0075】〔比較例4〕電解液にエチレンカーボネートとプロピレンカーボネートの混合溶媒（混合体積比＝1：1）にLiPF<sub>6</sub>を1.0mol/l溶解させたものを用いた以外は、実施例1と同様の電池を作製した。

【0076】〔比較例5〕電解液にエチレンカーボネートとジエチルカーボネートの混合溶媒（混合体積比＝1：9）にLiPF<sub>6</sub>を1.0mol/l溶解させたものを用いた以外は、実施例1と同様の電池を作製した。

【0077】〔比較例6〕電解液にエチレンカーボネートとジエチルカーボネートの混合溶媒（混合体積比＝

7：3）にLiPF<sub>6</sub>を1.0mol/l溶解させたものを用いた以外は、実施例1と同様の電池を作製した。

【0078】〔比較例7〕電解液にエチレンカーボネートとジエチルカーボネートの混合溶媒（混合体積比＝3：7）にLiPF<sub>6</sub>を0.4mol/l溶解させたものを用いた以外は、実施例1と同様の電池を作製した。

【0079】〔比較例8〕電解液にエチレンカーボネートとジエチルカーボネートの混合溶媒（混合体積比＝3：7）にLiPF<sub>6</sub>を1.6mol/l溶解させたものを用いた以外は、実施例1と同様の電池を作製した。

【0080】〔比較例9〕電解液にエチレンカーボネートとプロピレンカーボネートの混合溶媒（混合体積比＝1：1）にLiPF<sub>6</sub>を1.0mol/l溶解させたものを用いた以外は、実施例13と同様の電池を作製した。

【0081】〔比較例10〕電解液にエチレンカーボネートとジエチルカーボネートの混合溶媒（混合体積比＝1：9）にLiPF<sub>6</sub>を1.0mol/l溶解させたものを用いた以外は、実施例13と同様の電池を作製した。

【0082】〔比較例11〕電解液にエチレンカーボネートとジエチルカーボネートの混合溶媒（混合体積比＝7：3）にLiPF<sub>6</sub>を1.0mol/l溶解させたものを用いた以外は、実施例13と同様の電池を作製した。

【0083】〔比較例12〕電解液にエチレンカーボネートとジエチルカーボネートの混合溶媒（混合体積比＝3：7）にLiPF<sub>6</sub>を0.4mol/l溶解させたものを用いた以外は、実施例13と同様の電池を作製した。

【0084】〔比較例13〕電解液にエチレンカーボネートとジエチルカーボネートの混合溶媒（混合体積比＝3：7）にLiPF<sub>6</sub>を1.6mol/l溶解させたものを用いた以外は、実施例13と同様の電池を作製した。

【0085】実施例1から24、及び比較例1から13の電池に対して、試験電圧3.0から4.3Vの範囲にて充放電サイクル試験を行った。初回充放電結果、及び300サイクル経過後の初回放電容量に対する容量維持率を、実施例については表1に、又比較例に関しては表2にそれぞれ示す。

【0086】

【表1】

	初回充電容量 (mAh)	初回放電容量 (mAh)	充放電効率 (%)	300 サイクルの容量 維持率 (%)
実施例 1	155	145	93.7	89.5
実施例 2	154	144	93.6	88.6
実施例 3	151	140	92.9	90.1
実施例 4	152	141	92.6	87.3
実施例 5	150	139	92.8	86.9
実施例 6	149	138	92.5	85.6
実施例 7	153	142	93.1	87.4
実施例 8	152	142	93.3	89.1
実施例 9	154	142	93.1	90.6
実施例 10	153	142	92.9	89.8
実施例 11	152	142	93.6	90.0
実施例 12	154	144	93.2	89.6
実施例 13	156	154	98.9	90.3
実施例 14	152	149	98.3	90.0
実施例 15	153	150	98.2	90.2
実施例 16	151	148	98.1	88.6
実施例 17	153	150	98.3	87.7
実施例 18	150	147	98.0	85.6
実施例 19	152	149	98.2	88.0
実施例 20	154	152	98.7	89.8
実施例 21	155	153	98.6	89.9
実施例 22	150	148	98.4	90.2
実施例 23	156	154	98.6	90.6
実施例 24	151	148	98.3	88.7

【0087】

【表2】

	初回充電容量 (mAh)	初回放電容量 (mAh)	充放電効率 (%)	300 サイクルの容量 維持率 (%)
比較例 1	152	142	93.2	83.1
比較例 2	148	89	60.2	32.6
比較例 3	146	106	72.6	18.5
比較例 4	86	27	31.6	155 サイクルまで
比較例 5	75	22	29.6	135 サイクルまで
比較例 6	135	61	45.2	178 サイクルまで
比較例 7	122	59	48.1	122 サイクルまで
比較例 8	138	113	81.6	42.3
比較例 9	77	22	28.2	118 サイクルまで
比較例 10	69	18	25.5	98 サイクルまで
比較例 11	127	54	42.5	138 サイクルまで
比較例 12	116	50	43.2	161 サイクルまで
比較例 13	130	103	79.5	38.5

【0088】負極に炭素材料のみを用いた比較例1の充放電効率が93.2%であるのに対して、Si、または酸化ホウ素よりなる負極第二の層を形成した実施例1から3の充放電効率も93%前後であり、炭素材料のみと遜色ないことが明らかとなった。さらに金属リチウムよりなる負極第三の層を形成した実施例13から15では、98.2から98.9%と高く、負極第三の層による負極の不可逆容量の補填が効率よく進行していることが明らかとなった。一方、炭素材料中にSi粉末を分散させた比較例2、及び

炭素材料表面に直接金属リチウム層を形成した比較例3では、充放電効率が各々、60.2%、及び72.6%であり、炭素材料中に結晶質材料を分散させた構成、及び炭素材料上にリチウム層を形成させた構成では、充放電効率の向上は図れないことが明らかとなった。さらに300サイクル後の容量維持率も実施例1から3、及び13から15では、初回放電容量に対して88.6から90.3%程度の容量を維持するのに対して、比較例2、及び3では、各々32.6%、及び18.5%程度しかなく、比較例のような構成で

は、サイクル特性の向上も図れないことが明らかとなった。

【0089】比較例2では、Si粉末の充放電に伴う膨張収縮により、負極層の電氣的接触が失われ、抵抗が増大したこと、比較例3では、炭素材料上に形成されたリチウムが炭素表面の活性なサイトと反応して、高抵抗の被膜を形成したことが要因と考えられる。実施例1から3、及び13から15の結果より、本発明の負極構成を有する二次電池は、容量、充放電効率が高く、かつ、安定したサイクル特性を有することが示された。

【0090】電解液溶媒の組成、混合体積比、及びリチウム塩濃度を本発明の範囲内とした実施例1から24では、初回充放電効率が92 から99%程度と高く、かつ300サイクル後の容量維持率も85から90%程度維持しているのに対して、本発明の範囲外の溶媒組成、混合体積比、及びリチウム塩濃度にて実施した比較例4から13では、リチウム塩濃度が1.6 mol/lの場合（比較例8、及び13）には、80%程度の充放電効率があるが、その他の比較例では、25 から48 %程度と効率は悪い。さらに、サイクル特性は、比較例8、及び13を除いて、300サイクルまで容量を保持できず、比較例8、及び13においても容量維持率は40 %前後と低い。本発明の範囲外の溶媒組成、混合体積比、及びリチウム塩濃度では、電極界面抵抗、または電池の内部抵抗が上昇し、電池の性能を十分に引き出すことができないことが要因と考えられる。実施例1から24の結果より、本発明の電解液組成、混合体積比、及びリチウム塩濃度が本発明の負極構成に対して有効な範囲であることが示された。

【0091】

【発明の効果】以上説明したように本発明によれば、負

極の構成として、炭素を主成分とする第一の層と、リチウムイオン伝導性を有し、かつ、リチウムイオンを吸蔵、及び放出することのできる材料を主成分とする第二の層とを含む多層構造、または、前記第二の層、さらに、リチウム、またはリチウム含有化合物よりなる第三の層とを含む、かつ第一の層と第三の層とが直接接触しないように配置された多層構造を採用し、かつ、電解液の溶媒組成、混合体積比、及びリチウム塩濃度を前記負極構成に最適化することにより、高い充放電効率と容量の両立が可能であり、かつ、良好なサイクル特性が実現可能である。

【図面の簡単な説明】

【図1】本発明の第1実施形態に係るリチウム二次電池の負極を例示する縦断面図。

【図2】本発明の第2実施形態に係るリチウム二次電池の負極を例示する縦断面図。

【図3】本発明の第3実施形態に係るリチウム二次電池の負極を例示する縦断面図。

【図4】本発明の第4実施形態に係るリチウム二次電池の負極を例示する縦断面図。

【図5】本発明の第5実施形態に係るリチウム二次電池の負極を例示する縦断面図。

【図6】本発明の二次電池の構造を例示する断面図。

【図7】比較例の負極の断面構造の一例を示す図。

【符号の説明】

20 負極集電体

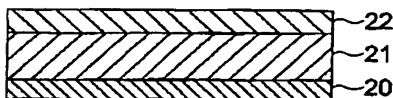
21 第一の層（炭素負極層）

22 第二の層

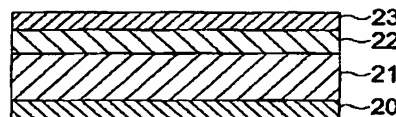
23 第三の層

24 飽和リチウム層

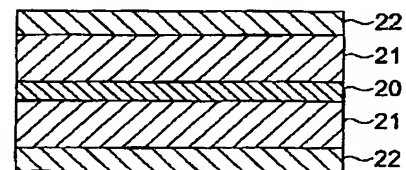
【図1】



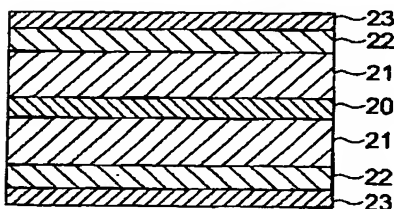
【図2】



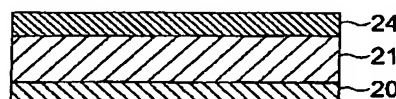
【図3】



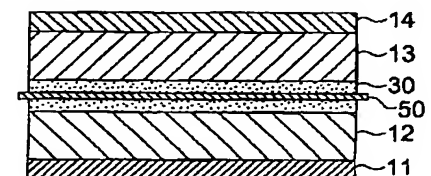
【図4】



【図5】



【図6】



【図7】



## フロントページの続き

(51) Int. Cl. <sup>7</sup>	識別記号	F I	テマコード (参考)
H 0 1 M 4/56 4/58		H 0 1 M 4/56 4/58	
(72) 発明者 宮地 麻里子 東京都港区芝五丁目 7 番 1 号 日本電気株 式会社内		(72) 発明者 森 満博 東京都港区芝五丁目 7 番 1 号 日本電気株 式会社内	
(72) 発明者 山崎 伊紀子 東京都港区芝五丁目 7 番 1 号 日本電気株 式会社内		(72) 発明者 河合 英正 東京都港区芝五丁目 7 番 1 号 日本電気株 式会社内	
(72) 発明者 宇津木 功二 東京都港区芝五丁目 7 番 1 号 日本電気株 式会社内		F ターム (参考) 5H029 AJ03 AJ05 AK03 AL01 AL02 AL06 AL07 AL08 AL11 AL12 AM03 AM04 AM05 AM07 CJ24	
(72) 発明者 入山 次郎 東京都港区芝五丁目 7 番 1 号 日本電気株 式会社内		DJ18 EJ12 HJ07 HJ10 HJ20 5H050 AA07 AA08 BA16 BA17 CA08 CA09 CB01 CB02 CB07 CB08	
(72) 発明者 三浦 環 東京都港区芝五丁目 7 番 1 号 日本電気株 式会社内		CB11 CB12 DA13 DA18 EA24 FA20 GA24 HA07 HA10 HA19	

(19)



JAPANESE PATENT OFFICE

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11) Publication number: **2003303618 A**

(43) Date of publication of application: **24.10.03**

(51) Int. Cl

**H01M 10/40**

**H01M 4/02**

**H01M 4/38**

**H01M 4/40**

**H01M 4/48**

**H01M 4/56**

**H01M 4/58**

(21) Application number: **2002107921**

(22) Date of filing: **10.04.02**

(71) Applicant: **NEC CORP**

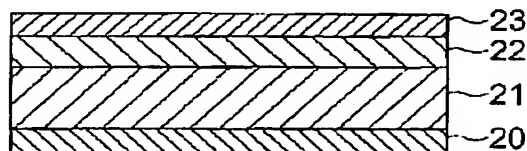
(72) Inventor: **SAKAUCHI YUTAKA  
YAMAMOTO HIROCHIKA  
MIYAJI MARIKO  
YAMAZAKI IKIKO  
UTSUKI KOJI  
IRIYAMA JIRO  
MIURA TAMAKI  
MORI MITSUHIRO  
KAWAI HIDEASA**

**(54) NON-AQUEOUS ELECTROLYTE BATTERY**

(57) Abstract:

**PROBLEM TO BE SOLVED:** To provide a lithium secondary battery that is improved in battery capacity in substance in the voltage range in which the battery is actually used, while maintaining a high charge and discharge efficiency and good cycle characteristics.

**SOLUTION:** This is a lithium secondary battery that includes a negative electrode having a multi-layer structure comprising a first layer (21) made of mainly carbon and a second layer (22) made of mainly a material which has lithium ion conduction and is capable of storage and release of lithium ion, or a multi-layer structure comprising a third layer (23) containing lithium in addition to the above first layer and the second layer.



COPYRIGHT: (C)2004,JPO

This Page is inserted by IFW Indexing and Scanning  
Operations and is not part of the Official Record

## BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☒ BLACK BORDERS
- ☐ IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- ☒ FADED TEXT OR DRAWING
- ☐ BLURED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING
- ☐ SKEWED/SLANTED IMAGES
- ☒ COLORED OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS
- ☒ GRAY SCALE DOCUMENTS
- ☒ LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT
- ☐ REPERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY
- ☐ OTHER: \_\_\_\_\_

**IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.**

**As rescanning documents *will not* correct images  
problems checked, please do not report the  
problems to the IFW Image Problem Mailbox**